

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-233611

(43)Date of publication of application : 28.08.2001

(51)Int.Cl.

C01B 33/193  
// C09C 1/28

(21)Application number : 2000-048277

(22)Date of filing : 24.02.2000

(71)Applicant : CATALYSTS &amp; CHEM IND CO LTD

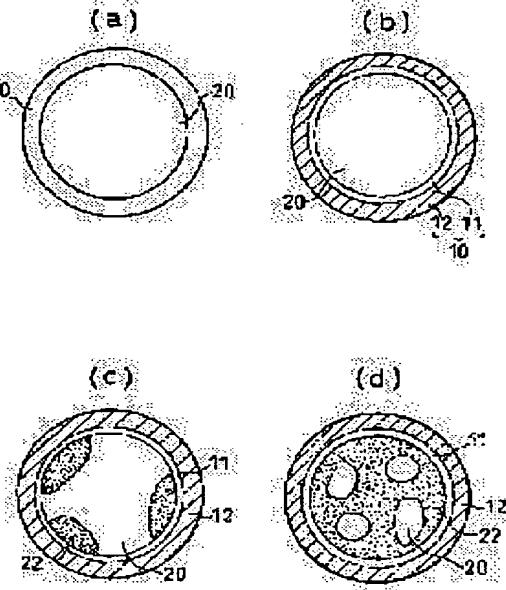
(72)Inventor : NISHIDA HIROYASU  
NAKAI MITSURU  
HIYOUHAKU YUJI  
KOMATSU MICHIO

**(54) SILICA-BASED MICROPARTICLE, METHOD FOR PRODUCING DISPERSION WITH THE SAME, AND BASE MATERIAL WITH COATING FILM**

**(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide silica-based microparticles of low refractive index, and to provide a base material with a coating film excellent in adhesion to resin or the like and antireflectivity.

**SOLUTION:** This silica-based microparticle is such that, as shown in the figure 1 (a), there is a hollow 20 inside a shell 10 consisting of a silica-based inorganic oxide; wherein the shell 10 may be either porous, or such as to seal up the hollow 20 with the micropores closed, and, as shown in the figure 1 (b), is preferably a silica-based multiple coating layer composed of a 1st silica coating layer 11 and a 2nd coating layer 12.



**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination] 28.07.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

[decision of rejection]  
[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-233611

(P2001-233611A)

(43)公開日 平成13年8月28日 (2001.8.28)

(51)Int.Cl.  
C 0 1 B 33/193  
// C 0 9 C 1/28

識別記号

F I  
C 0 1 B 33/193  
C 0 9 C 1/28

テマコード(参考)  
4 G 0 7 2  
4 J 0 3 7

審査請求 未請求 請求項の数11 O.L. (全 12 頁)

(21)出願番号 特願2000-48277(P2000-48277)

(22)出願日 平成12年2月24日 (2000.2.24)

(71)出願人 000190024  
触媒化成工業株式会社  
神奈川県川崎市幸区堀川町580番地  
(72)発明者 西田 広泰  
福岡県北九州市若松区北湊町13-2 触媒  
化成工業株式会社若松工場内  
(72)発明者 中井 満  
福岡県北九州市若松区北湊町13-2 触媒  
化成工業株式会社若松工場内  
(74)代理人 100094341  
弁理士 石田 政久

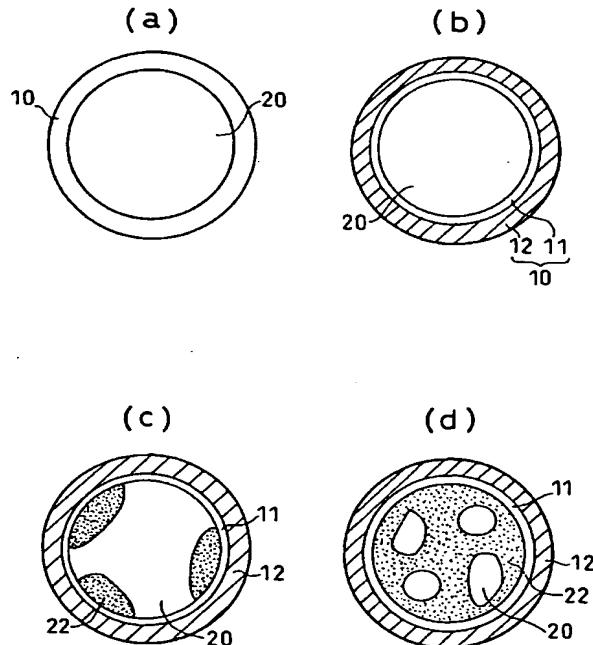
最終頁に続く

(54)【発明の名称】シリカ系微粒子、該微粒子分散液の製造方法、および被膜付基材

(57)【要約】

【課題】低屈折率のシリカ系微粒子を得る。また、樹脂等との密着性、反射防止能に優れた被膜付基材を得る。

【解決手段】シリカ系微粒子は、図1(a)に示すように、シリカ系無機酸化物からなる外殻(シェル)10の内部に空洞20を有している。外殻10は細孔を有する多孔質なものであっても良いし、該細孔が閉塞されて空洞20を密封したものであっても良い。外殻10は図1(b)に示すように、第1シリカ被覆層11および第2シリカ被覆層12からなる複数のシリカ系被覆層であることが好ましい。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 平均粒子径が5nm～300nmであるシリカ系微粒子であって、該微粒子は細孔を有する外殻の内部に空洞が形成されてなる中空球状であり、該空洞内に該微粒子調製時の溶媒および／または気体を包含してなることを特徴とするシリカ系微粒子。

【請求項2】 前記空洞を形成するための前駆体物質が該空洞内に残存してなる請求項1記載のシリカ系微粒子。

【請求項3】 前記外殻の厚さが1nm～50nmの範囲にあり、且つ平均粒子径の1/50～1/5の範囲にある請求項1または請求項2記載のシリカ系微粒子。

【請求項4】 前記外殻が複数の被覆層からなる請求項1～請求項3記載のシリカ系微粒子。

【請求項5】 前記細孔が閉塞され、前記空洞が前記外殻により密封されてなる請求項1～請求項4記載のシリカ系微粒子。

【請求項6】 下記工程(a)～工程(c)からなるシリカ系微粒子分散液の製造方法。

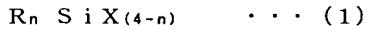
(a) 硅酸塩の水溶液および／または酸性硅酸液と、アルカリ可溶の無機化合物水溶液とを、pH10以上のアルカリ水溶液または、必要に応じて種粒子が分散したpH10以上のアルカリ水溶液中に同時に添加し、シリカをSiO<sub>2</sub>で表し、シリカ以外の無機化合物をMO<sub>x</sub>で表したときのモル比MO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub>が0.3～1.0の範囲にある核粒子分散液を調製する工程

(b) 前記核粒子分散液にシリカ源を添加して、核粒子に第1シリカ被覆層を形成する工程

(c) 前記分散液に酸を加え、前記核粒子を構成する元素の一部または全部を除去する工程

【請求項7】 前記除去を、核粒子分散液中の核粒子の濃度が酸化物に換算して0.1～50重量%の範囲で行う請求項6記載のシリカ系微粒子分散液の製造方法。

【請求項8】 請求項6記載の工程(c)で得られた微粒子分散液に、アルカリ水溶液と、化学式(1)で表される有機硅素化合物および／またはその部分加水分解物とを添加し、該微粒子に第2シリカ被覆層を形成する請求項6または請求項7記載のシリカ系微粒子分散液の製造方法。



[但し、R：炭素数1～10の非置換または置換炭化水素基、X：炭素数1～4のアルコキシ基、シラノール基、ハロゲンまたは水素、n：0～3の整数]

【請求項9】 請求項8で得られた微粒子分散液を50～350℃で水熱処理するシリカ系微粒子分散液の製造方法。

【請求項10】 請求項8または請求項9で得られた微粒子分散液を乾燥した後、大気圧下または減圧下、400～1200℃で加熱処理するシリカ系微粒子分散液の製造方法。

【請求項11】 請求項1～請求項5のいずれかに記載のシリカ系微粒子または請求項6～請求項10のいずれかに記載の製造方法によって得られたシリカ系微粒子と、被膜形成用マトリックスとを含む被膜が単独でまたは他の被膜とともに基材表面上に形成されてなる基材。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、外殻内部に空洞を有する中空球状のシリカ系微粒子、そのシリカ系微粒子分散液の製造方法、および前記シリカ系微粒子を含む被膜が基材表面上に形成された基材に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来、粒径が0.1～300μm程度の中空シリカ粒子は公知である（特開平6-330606号公報、特開平7-013137号公報）。また、特表2000-500113号公報によれば、珪酸アルカリ金属水溶液から活性シリカをシリカ以外の材料からなるコア上に沈殿させ、該材料をシリカシェルを破壊されることなく除去することによって、稠密なシリカシェルからなる中空粒子を製造する方法が公知である。さらに、特開平11-029318号公報によれば、外周部が殻、中心部が中空で、殻は外側が緻密で内側ほど粗な濃度傾斜構造をもったコア・シェル構造であるミクロンサイズの球状シリカ粒子が公知である。また、本発明者等は先に、多孔性の無機酸化物微粒子の表面をシリカ等で完全に被覆することにより、低屈折率の複合酸化物微粒子が得られることを提案している（特開平7-133105号公報）。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記特開平7-133105号公報に記載した発明を発展させたものであり、低屈折率のシリカ系微粒子を得ることを目的とするものであって、多孔質の複合酸化物粒子を核粒子として用いることにより、外殻内部に空洞を有する中空で球状のシリカ系微粒子を得るものである。また、本発明は前記中空で球状のシリカ系微粒子の分散液の製造方法、並びに、該シリカ系微粒子を含有する被膜を基材の表面に形成して、低屈折率で、樹脂等との密着性、強度、反射防止能等に優れた被膜付きの基材を提供することを目的とするものである。シリカ系微粒子の屈折率として、具体的に0.01乃至0.02以上の改善を目指し、被膜付基材については、波長550nmの光線の反射率の値として、0.1%乃至0.2%以上の改善を目指すものである。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明のシリカ系微粒子は、平均粒子径が5nm～300nmであるシリカ系微粒子であって、該微粒子は細孔を有する外殻の内部に空洞が形成されてなる中空球状であり、該空洞内に該微粒子調製時の溶媒および／または気体を包含してなること

を特徴とするものである。前記空洞を形成するための前駆体物質が該空洞内に残存してなることが好ましい。前記外殻の厚さが1nm～50nmの範囲にあり、且つ平均粒子径の1/50～1/5の範囲にあることが好ましい。前記外殻が複数の被覆層からなることが好ましい。前記細孔が閉塞され、前記空洞が前記外殻により密封されてなることが好ましい。

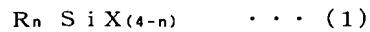
【0005】本発明のシリカ系微粒子分散液の製造方法は、下記工程(a)～工程(c)からなる。

(a) 硅酸塩の水溶液および/または酸性珪酸液と、アルカリ可溶の無機化合物水溶液とを、pH10以上のアルカリ水溶液または、必要に応じて種粒子が分散したpH10以上のアルカリ水溶液中に同時に添加し、シリカをSiO<sub>2</sub>で表し、シリカ以外の無機化合物をMO<sub>x</sub>で表したときのモル比MO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub>が0.3～1.0の範囲にある核粒子分散液を調製する工程

(b) 前記核粒子分散液にシリカ源を添加して、核粒子に第1シリカ被覆層を形成する工程

(c) 前記分散液に酸を加え、前記核粒子を構成する元素の一部または全部を除去する工程

【0006】前記除去は、核粒子分散液中の核粒子の濃度が酸化物に換算して0.1～50重量%の範囲で行うことが好ましい。前記工程(c)で得られた微粒子分散液に、アルカリ水溶液と、化学式(1)で表される有機珪素化合物および/またはその部分加水分解物とを添加し、該微粒子に第2シリカ被覆層を形成することが好ましい。



[但し、R：炭素数1～10の非置換または置換炭化水素基、X：炭素数1～4のアルコキシ基、シラノール基、ハロゲンまたは水素、n：0～3の整数]

前記得られた微粒子分散液を50～350℃で水熱処理することが好ましい。前記得られた微粒子分散液を乾燥した後、大気圧下または減圧下、400～1200℃で加熱処理することが好ましい。

【0007】本発明の被膜付基材は、前記いずれかのシリカ系微粒子と被膜形成用マトリックスとを含む被膜が単独でまたは他の被膜とともに基材表面上に形成されるものである。

【0008】

【発明の実施の形態】以下、本発明の好適な実施形態を説明する。

### 1. シリカ系微粒子

本発明のシリカ系微粒子は、図1(a)に示すように、シリカ系無機酸化物からなる外殻(シェル)10の内部に空洞20を有している。シリカ系無機酸化物とは、①シリカ単一層、②シリカとシリカ以外の無機酸化物からなる複合酸化物の単一層、および、③前記①層と②層との二重層を包含する。外殻10は細孔を有する多孔質なものであっても良いし、該細孔が後述する操作により

閉塞されて空洞20を密封したものであっても良い。外殻10は図1(b)に示すように、第1シリカ被覆層11および第2シリカ被覆層12からなる複数のシリカ系被覆層であることが好ましい。第2シリカ被覆層12を設けることにより、外殻10の微細孔を閉塞させて外殻10を緻密化したり、更には、外殻10で内部の空洞20を密封した微粒子を得ることができるようになる。

【0009】第1シリカ被覆層の厚さは1～50nm、特に、5～20nmの範囲とすることが好ましい。第1シリカ被覆層の厚さが1nm未満では、後述する球状核粒子の構成成分の一部を除去する際に粒子形状を保持することが困難となり、球状微粒子を得にくくなる。また、第2シリカ被覆層を形成する際に有機珪素化合物の部分加水分解物などが該核粒子の細孔に入り、核粒子構成成分の除去が困難となることがある。他方、第1シリカ被覆層の厚さが50nmを越えて厚い場合は、次工程における核粒子を構成する成分の除去が困難となる。また、球状微粒子中の空洞の割合が減少して屈折率の低下が不充分となることがある。さらに、外殻10の厚さ

20は、後述する平均粒子径の1/50～1/5の範囲にあることが好ましい。これは、核粒子の構成成分の一部を除去する際、粒子径が大きくて外殻の厚さが薄い微粒子に対して酸による溶解除去を行うと、その反復操作により第1シリカ被覆層の細孔が大きくなり過ぎたり、破壊されて核粒子の球状を保持することができなくなるからである。第2シリカ被覆層の厚さは、第1シリカ被覆層11との合計厚さが前記1～50nmの範囲となるようすれば良く、特に、外殻10を緻密化する上では、20～49nmの範囲が好適である。

【0010】空洞20には本シリカ系微粒子を調製するときに使用した溶媒および/または乾燥時に浸入する気体が存在している。また、空洞20には後記する空洞を形成するための前駆体物質22が残存していてもよい。前駆体物質22は図1(c)に示すように、外殻10に付着して僅かに残存していることもあるし、図1(d)に示すように、空洞20内の大部分を占めることもある。ここで、前駆体物質22とは、第1シリカ被覆層を形成するための核粒子からその構成成分の一部を除去した後に残存する多孔質物質である。核粒子には、シリカとシリカ以外の無機酸化物とからなる多孔質の複合酸化物粒子を用いる。無機酸化物としては、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>、SnO<sub>2</sub>、Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MoO<sub>3</sub>、ZnO<sub>2</sub>、WO<sub>3</sub>等の1種または2種以上を挙げることができる。2種以上の無機酸化物として、TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>等を例示することができる。なお、この多孔質物質の細孔内にも前記溶媒あるいは気体が存在している。このときの構成成分の除去量が多くなると空洞20の容積が増大し、屈折率の低い球状微粒子が得られ、該球状微粒子を配合して得られる透明被膜は低屈折率で反

40

射防止性能に優れる。

【0011】本発明の球状微粒子の平均粒子径は5～300nmの範囲にある。平均粒子径が5nm未満では球状微粒子における外殻10の体積割合が増加し、空洞20の容積の割合が低下するからであり、他方、平均粒子径が300nmを越えると安定した分散液が得にくくなり、また、該微粒子を含有する塗膜などの透明性が低下しやすいからである。シリカ系球状微粒子の好ましい平均粒子径は10～200nmの範囲である。なお、上記平均粒子径は動的光散乱法によって求めることができる。

#### 【0012】2. 微粒子分散液の製造方法

本発明に係るシリカ系微粒子分散液の製造方法は、前記工程(a)～(c)からなる。以下、順次説明する。

##### (a) 核粒子分散液の調製

珪酸塩としては、アルカリ金属珪酸塩、アンモニウム珪酸塩および有機塩基の珪酸塩から選ばれる1種または2種以上の珪酸塩が好ましく用いられる。アルカリ金属珪酸塩としては、珪酸ナトリウム(水ガラス)や珪酸カリウムが、有機塩基としては、テトラエチルアンモニウム塩などの第4級アンモニウム塩、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどのアミン類を挙げることができ、アンモニウムの珪酸塩または有機塩基の珪酸塩には、珪酸液にアンモニア、第4級アンモニウム水酸化物、アミン化合物などを添加したアルカリ性溶液も含まれる。酸性珪酸液としては、珪酸アルカリ水溶液を陽イオン交換樹脂で処理すること等によって、アルカリを除去して得られる珪酸液を用いることができ、特に、pH2～pH4、SiO<sub>2</sub>濃度が約7重量%以下の酸性珪酸液が好ましい。無機酸化物の原料として、アルカリ可溶の無機化合物を用いることが好ましく、前記した金属または非金属のオキソ酸のアルカリ金属塩またはアルカリ土類金属塩、アンモニウム塩、第4級アンモニウム塩を挙げることができ、より具体的には、アルミニ酸ナトリウム、四硼酸ナトリウム、炭酸ジルコニルアンモニウム、アンチモン酸カリウム、錫酸カリウム、アルミノ珪酸ナトリウム、モリブデン酸ナトリウム、硝酸セリウムアンモニウム、燐酸ナトリウム等が適当である。

【0013】核粒子分散液を調製するためには、予め、前記無機化合物のアルカリ水溶液を個別に調製するか、または、混合水溶液を調製しておき、この水溶液を目的とするシリカとシリカ以外の無機酸化物の複合割合に応じて、pH10以上のアルカリ水溶液中に攪拌しながら徐々に添加する。アルカリ水溶液中に添加するシリカ原料と無機化合物の添加割合は、シリカ成分をSiO<sub>2</sub>で表し、シリカ以外の無機化合物をMO<sub>x</sub>で表したときのモル比MO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub>が0.3～1.0、特に、0.35～0.85の範囲となるようにすることが好ましい。MO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub>が0.3未満では、前記した空洞容積が十分大きくならず、他方、MO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub>が

1.0を越えると、球状の核粒子を得ることが困難となり、この結果、得られる中空微粒子中の空洞容積の割合が低下する。モル比MO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub>が0.3～1.0の範囲にあれば、核粒子の構造は主として、珪素と珪素以外の元素が酸素を介在して交互に結合した構造となる。即ち、珪素原子の4つの結合手に酸素原子が結合し、この酸素原子にはシリカ以外の元素Mが結合した構造が多く生成し、後述の工程(c)でシリカ以外の元素Mを除去する際、元素Mに随伴させて珪素原子も珪酸モノマー やオリゴマーとして除去することができるようになる。

【0014】本発明の製造方法では、核粒子分散液を調製する際に種粒子の分散液を出発原料とすることも可能である。この場合には、種粒子として、SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>、SnO<sub>2</sub>およびCeO<sub>2</sub>等の無機酸化物またはこれらの複合酸化物、例えば、SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等の微粒子が用いられ、通常、これらのゾルを用いることができる。このような種粒子の分散液は、従来公知の方法によって調製することができる。例えば、上記無機酸化物に対応する金属塩、金属塩の混合物あるいは金属アルコキシド等に酸またはアルカリを添加して加水分解し、必要に応じて熟成することによって得ることができる。このpH10以上に調整した種粒子分散液中に前記化合物の水溶液を、上記したアルカリ水溶液中に添加する方法と同様にして、攪拌しながら添加する。この場合も、分散液のpH制御は行わず成り行きに任せること。このように、種粒子を種として核粒子を成長させると、成長粒子の粒径コントロールが容易であり、粒度の揃ったものを得ることができる。種粒子分散液中に添加するシリカ原料および無機酸化物の添加割合は、前記したアルカリ水溶液に添加する場合と同じ範囲とする。上記したシリカ原料および無機酸化物原料はアルカリ側で高い溶解度をもっている。しかしながら、この溶解度の高いpH領域で両者を混合すると、珪酸イオンおよびアルミニ酸イオンなどのオキソ酸イオンの溶解度が低下し、これらの複合物が析出してコロイド粒子に成長したり、あるいは、種粒子上に析出して粒子成長が起こる。従って、コロイド粒子の析出、成長に際して、従来法のようなpH制御は必ずしも必要ではない。

【0015】上記核粒子分散液の調製に際し、シリカ原料として前記化学式(1)に示す有機珪素化合物の加水分解物をアルカリ水溶液中に添加しても良い。該有機珪素化合物としては、具体的に、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトライソプロポキシシラン、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジフェニル

ジエトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス(βメトキシエトキシ)シラン、3,3,3-トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、メチル-3,3,3-トリフルオロプロピルジメトキシシラン、β-(3,4エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシトリプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、N-β-(アミノエチル)γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-β-(アミノエチル)γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-β-(アミノエチル)γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、トリメチルシラノール、メチルトリクロロシラン、メチルジクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、トリメチルクロロシラン、フェニルトリクロロシラン、ジフェニルジクロロシラン、ビニルトリクロロシラン、トリメチルプロモシラン、ジエチルシラン等が挙げられる。上記有機珪素化合物でnが1~3の化合物は親水性に乏しいので、予め加水分解しておくことにより、反応系に均一に混合できるようにすることが好ましい。加水分解には、これら有機珪素化合物の加水分解法として周知の方法を採用することができる。加水分解触媒として、アルカリ金属の水酸化物や、アンモニア水、アミン等の塩基性のものを用いた場合、加水分解後これらの塩基性触媒を除去して、酸性溶液にして用いることができる。また、有機酸や無機酸などの酸性触媒を用いて加水分解物を調製した場合、加水分解後、イオン交換等によって酸性触媒を除去することが好ましい。なお、得られた有機珪素化合物の加水分解物は、水溶液の形態で使用することが望ましい。ここで水溶液とは加水分解物がゲルとして白濁した状態ではなく透明性を有している状態を意味する。

#### 【0016】(b) 第1シリカ被覆層の形成

添加するシリカ原料としては、シリカのアルカリ金属塩(水ガラス)を脱アルカリして得られる珪酸液が特に好ましい。核粒子の分散媒が水単独、または有機溶媒に対する水の比率が高い場合には、珪酸液による被覆処理も可能である。珪酸液を用いる場合には、分散液中に珪酸液を所定量添加し、同時にアルカリを加えて珪酸液を核粒子表面に沈着させる。さらに、シリカ原料として、加水分解性の有機珪素化合物も使用することができる。加水分解性の有機珪素化合物としては、一般式R<sub>n</sub>Si

(OR')<sub>4-n</sub>〔但し、R、R'：アルキル基、アリール基、ビニル基、アクリル基等の炭化水素基、n=0、1、2または3〕で表されるアルコキシシランを用いることができ、特に、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトライソプロポキシシラン等のテトラアルコキシシランが好ましい。

【0017】添加方法としては、これらのアルコキシシラン、純水、およびアルコールの混合溶液に触媒としての少量のアルカリ又は酸を添加した溶液を、前記核粒子分散液に加え、アルコキシシランを加水分解して生成した珪酸重合物を該核粒子の表面に沈着させる。このとき、アルコキシシラン、アルコール、触媒を同時に分散液中に添加してもよい。アルカリ触媒としては、アンモニア、アルカリ金属の水酸化物、アミン類を用いることができる。また、酸触媒としては、各種の無機酸と有機酸を用いることができる。なお、アルコキシシランと前記珪酸液を併用して被覆処理を行うことも可能である。また、必要に応じてシリカ源以外の無機化合物を併用して被覆処理することもでき、前記した核粒子の調製に用いたアルカリ可溶の無機化合物を用いることができる。なお、シリカ原料と必要に応じて添加する無機化合物の添加量は、前記した厚さの被覆層を形成するに充分な量とする。第1シリカ被覆層は多数の細孔を有する多孔質なものとすることが必要である。

#### 【0018】(c) 空洞の形成

前記第1被覆層により被覆した核粒子から、該核粒子を構成する元素の一部または全部を除去することにより、外殻としての第1被覆層の内部に空洞を有する中空球状微粒子を製造することができる。核粒子を構成する元素の一部または全部を除去するには、該核粒子分散液に鉛酸や有機酸を添加することによって溶解除去したり、あるいは、陽イオン交換樹脂と接触させてイオン交換除去する方法を例示することができる。このときの核粒子分散液中の核粒子の濃度は処理温度によっても異なるが、酸化物に換算して0.1~50重量%、特に0.5~25重量%の範囲にあることが好ましい。0.1重量%未満では第1シリカ被覆層におけるシリカの溶解が起きる可能性があると同時に、低濃度のために処理効率が悪い。また、核粒子の濃度が50重量%を越えると、核粒子を構成する元素の所望量を少ない回数で除去にくくなる。これは、シリカ以外の元素は酸の添加により溶解しただけ除去できるのに対して、シリカの溶解度が低いために、シリカモノマー等が生じても直ちに粒子内に析出し、この結果、シリカが他の元素に随伴して除去される量が低減し、空洞が効率的に生成しないからである。

【0019】上記元素の除去は、得られるシリカ系微粒子のMO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub>が、0.0001~0.2、特に、0.0001~0.1となるまで行うことが好ましい。元素を除去した分散液は、限外濾過等の公知の洗浄方法により洗浄することができる。この場合、予め分散

液中のアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオンおよびアンモニウムイオン等の一部を除去した後に限外濾過すれば、分散安定性の高い微粒子が分散したゾルが得られる。なお、必要に応じて有機溶媒で置換することによって有機溶媒分散ゾルを得ることができる。このようにして得られた分散ゾル中に分散したシリカ系微粒子は、外殻が多孔質な第1シリカ層により構成され、内部の空洞には溶媒および／または気体が含有されたものとなる。また、核粒子を完全に除去しない場合には多孔質の物質が空洞内に残留する。従って、得られる中空微粒子は低屈折率となり、該中空微粒子を用いて形成される被膜が低屈折率となり、反射防止性能に優れた被膜が得られる。

#### 【0020】2-1. 外殻が複数の被覆層からなる微粒子分散液の製造方法

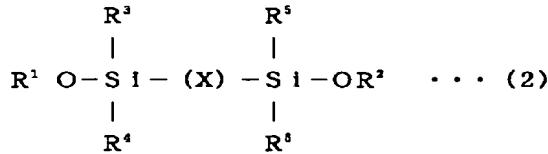
前記微粒子分散液の製造方法の(c)工程に統けて、更に第2シリカ被覆層の形成工程を付加することにより、外殻が複数の被覆層からなる中空球状シリカ系微粒子分散液を製造することができる。本工程における前記化学式(1)に示す有機珪素化合物としては、(b)工程で示した有機珪素化合物と同じものを用いることができる。化学式(1)において、n=0の有機珪素化合物を用いる場合はそのまま用いることができるが、n=1～3の有機珪素化合物を用いる場合は前記工程(a)で用いる有機珪素化合物の部分加水分解物と同じものを用いることが好ましい。第2シリカ被覆層を形成することによって、外殻10の厚さを調整することができ、外殻10の厚さを最終的に1～50nmとすることが可能となる。また、第2シリカ被覆層を形成した後は前述のような除去工程を行わないので、被覆層は微細孔のみを有し、後述する水熱処理あるいは加熱処理工程で被覆層の細孔の減少あるいは消滅による緻密化が容易になる。

【0021】また、第2シリカ被覆層の形成にn=1～3の有機珪素化合物を用いる場合は有機溶媒への分散性がよく、樹脂との親和性の高いシリカ系微粒子分散液を得ることができる。このため、シランカップリング剤等で表面処理して用いることができるが、有機溶媒への分散性、樹脂との親和性等に優れているため、このような処理を特別に必要とすることもない。また、第2シリカ被覆層の形成に含フッ素有機珪素化合物を用いる場合は、F原子を含む被覆層が形成するために、得られる粒子はより低屈折率となるとともに有機溶媒への分散性がよく、樹脂との親和性の高いシリカ系微粒子分散液を得ることができる。このような含フッ素有機珪素化合物としては、3,3,3-トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、メチル-3,3,3-トリフルオロプロピルジメトキシシラン、ヘプタデカフルオロデシルメチルジメトキシシラン、ヘプタデカフルオロデシルトリクロロシシラン、ヘプタデカフルオロデシルトリメトキシシラン、トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、トリ

デカフルオロオクチルトリメトキシシラン、および下記【化1】として化学式(2)で表される化合物等が挙げられる。

#### 【0022】

##### 【化1】



(式中、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は互いに同一であっても異なっていてもよく、アルキル基、ハログン化アルキル基、アリール基、アルキルアリール基、アリールアルキル基、アルケニル基、水素原子またはハログン原子を示す。R<sup>3</sup>～R<sup>6</sup>は互いに同一であっても異なっていてもよく、アルコキシ基、アルキル基、ハログン化アルキル基、アリール基、アルキルアリール基、アリールアルキル基、アルケニル基、水素原子またはハログン原子を示す。Xは、-(CaHbFc)-を示し、aは2以上の偶数である整数、bとcは0以上の偶数である整数とする。)

【0023】例えば、(CH<sub>3</sub>O)<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>C<sub>6</sub>F<sub>12</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Si(CH<sub>3</sub>O)<sub>3</sub>で表されるメトキシシランは上記化学式(2)で表される化合物の1つである。このようにして得られた分散液中に分散した中空微粒子は、外殻が多孔質な第1シリカ層と第2シリカ層により構成される点を除いて、前記2.と同様の中空球状微粒子が得られる。

#### 【0024】2-2. 外殻が緻密化された微粒子分散液の製造方法

前記2-1.で得られた微粒子分散液を更に水熱処理することにより、外殻が緻密化された中空球状シリカ系微粒子分散液を得ることができる。即ち、第2シリカ被覆層を形成した微粒子分散液に、必要に応じてアルカリ水溶液を添加して好ましくはpH8～13の範囲に調整し、加熱処理する。このときの加熱処理温度は約50～350℃の範囲、特に100～300℃の範囲が好ましい。この水熱処理によって、被覆層の細孔を減少あるいは消失させることができ、シリカ系微粒子の緻密化された外殻の内部空洞には、溶媒および／または気体、更には多孔質の物質が残留することになる。なお、加熱処理に際しては、工程(c)で得た微粒子分散液の濃度を予め希釈して、あるいは濃縮して処理することができる。また、最後に、前記工程(c)と同様にして、水熱処理した分散液の洗浄を行ってもよい。

#### 【0025】2-3. 外殻により空洞を密封した微粒子分散液の製造方法

前記2-1.で得た微粒子分散液、または2-2.で得た微粒子分散液のうち外殻により空洞が完全に密封されてないものを、乾燥した後、大気圧下または減圧下、400.0～1200℃(シリカの融点の1/3～融点未満の

11

温度)で加熱処理することによって、外殻により空洞を密封した中空球状シリカ系微粒子を得ることができる。加熱処理温度が400℃未満では、被覆層の細孔を完全に閉塞することができず、一方加熱処理温度が1200℃を越えるとシリカ系微粒子が互いに融着したり、球状を保持できないことがある。このようにして得られたシリカ系微粒子は、空洞に溶媒が存在しないために通常の溶媒では分散液を得ることは困難である。しかしながら、内部が気体または気体と多孔質物質のみからなるため、粒子の屈折率は極めて低く、この粒子を用いて得られる被膜は低屈折率であり、被膜付基材は反射防止性能に優れている。さらに、この粒子を積層した膜は優れた断熱効果を有しており、該粒子は断熱材としても有用である。

#### 【0026】4. 被膜付基材

統いて、本発明に係る被膜付基材について説明する。当該基材は、ガラス、ポリカーボネート、アクリル樹脂、PET、TAC等のプラスチックシート、プラスチックフィルム、プラスチックレンズ、プラスチックパネル等の基材、陰極線管、蛍光表示管、液晶表示板等の基材の表面に被膜を形成したものであり、前記用途によって異なるが被膜が単独あるいは基材上に保護膜、ハードコート膜、平坦化膜、高屈折率膜、絶縁膜、導電性樹脂膜、導電性金属微粒子膜、導電性金属酸化物微粒子膜、その他必要に応じて用いるプライマー膜等と組み合わせて形成されている。なお、組み合わせて用いる場合、本発明の被膜が必ずしも最外表面に形成されている必要はない。このような被膜は、後述する塗布液をディップ法、スプレー法、スピナー法、ロールコート法などの周知の方法で基材に塗布し、乾燥し、更に必要に応じて、焼成して得ることができる。

【0027】上記塗布液は、前記した分散液(ゾル)と被膜形成用マトリックスとの混合液であり、必要により有機溶媒が混合されることもある。被膜形成用マトリックスとは、基材の表面に被膜を形成し得る成分をいい、基材との密着性や硬度、塗工性等の条件に適合する樹脂等から選択して用いることができ、例えば、従来から用いられているポリエステル樹脂、アクリル樹脂、ウレタン樹脂、塩化ビニル樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、フッ素樹脂、シリコン樹脂、ブチラール樹脂、フェノール樹脂、酢酸ビニル樹脂、紫外線硬化樹脂、電子線硬化樹脂、エマルジョン樹脂、水溶性樹脂、親水性樹脂、これら樹脂の混合物、さらにはこれら樹脂の共重合体や変性体などの塗料用樹脂、または、前記アルコキシラン等の加水分解性有機珪素化合物等が挙げられる。

【0028】マトリックスとして塗料用樹脂を用いる場合には、例えば、前記ゾルの分散媒としての水をアルコール等の有機溶媒で置換した有機溶媒分散ゾル、好ましくは前記有機基を含む中空微粒子を用いることができ、必要に応じて前記微粒子を公知のカップリング剤で処理

した後、有機溶媒に分散させた有機溶媒分散ゾルと塗料用樹脂とを適当な有機溶剤で希釈して、塗布液とすることができる。この場合、塗料用樹脂の分子量あるいは粒子径が小さい場合は、塗料用樹脂がシリカ系微粒子の空洞内に入ることがないように前記2-2、または2-3、で述べたシリカ系微粒子分散液(またはシリカ系微粒子)を用いることが好ましい。一方、塗料用樹脂の分子量あるいは粒子径が大きい場合は、塗料用樹脂が中空微粒子の空洞内に入ることがないから、被膜形成時に空洞内の溶媒を蒸発飛散させてより低屈折率効果を発現するためには、前記2、または2-1、で述べたシリカ系微粒子分散液を用いることが好ましい。

【0029】一方、マトリックスとして加水分解性有機珪素化合物を用いる場合には、例えば、アルコキシランとアルコールの混合液に、水および触媒としての酸またはアルカリを加えることにより、アルコキシランの部分加水分解物を得、これに前記ゾルを混合し、必要に応じて有機溶剤で希釈して、塗布液とすることができる。マトリックスとして加水分解性有機珪素化合物を用いる場合、加水分解物の分子量または粒子径が大きい場合は、前記2、または2-1、で述べたシリカ系微粒子の空洞内に入ることはないものの、得られる被膜の強度あるいは基材との密着性が低下することがあり、このためマトリックスとして分子量または粒子径が小さい加水分解物を用いる。この場合には、通常前記2-2、または2-3、で述べたシリカ系微粒子分散液(またはシリカ系微粒子)を用いることが好ましい。

【0030】塗布液中のシリカ系微粒子とマトリックスの重量割合は、シリカ系微粒子/マトリックス=1/9~9/1の範囲が好ましい。重量比が9/1を越えると被膜の強度が不足して実用性に欠ける一方、1/9~9/1未満では当該シリカ系微粒子の添加効果が現れない。上記基材の表面に形成される被膜の屈折率は、シリカ系微粒子とマトリックス成分等の混合比率および使用するマトリックスの屈折率によっても異なるが、1.20~1.42と低屈折率となる。なお、本発明のシリカ系微粒子自体の屈折率は、1.20~1.38であった。これは、本発明の2、または2-1、で述べたシリカ系微粒子では、分散媒が空洞内に入り込んでも被膜乾燥時に分散媒が脱離して空隙となると共に、外殻が微細孔を有しがつ外殻の厚さが前述の範囲に制御されているため、樹脂等の被膜形成成分は外殻に止まり、樹脂が硬化した後は外殻の細孔が遮断されてシリカ系微粒子内部の空洞が保持されるからである。また、本発明の2-2、または2-3、で述べたシリカ系微粒子では、外殻が緻密化されて空洞内に低屈折率の溶媒および/または気体が充填ないしは密封されているのでマトリックス成分が空洞内に入ることがないからである。

【0031】さらに、上記した被膜付基材において、基材の屈折率が1.60以下の場合には、基材表面に屈折

率が1.60以上の被膜（以下、中間被膜という。）を形成した上で、前記本発明のシリカ系微粒子を含む被膜を形成することが推奨される。中間被膜の屈折率が1.60以上であれば前記本発明のシリカ系微粒子を含む被膜の屈折率との差が大きく反射防止性能に優れた被膜付基材が得られる。中間被膜の屈折率は、用いる金属酸化物微粒子の種類、金属酸化物と樹脂等の混合比率および使用する樹脂の屈折率によって調整することができる。中間被膜の被膜形成用塗布液は、金属酸化物粒子と被膜形成用マトリックスとの混合液であり、必要により有機溶媒が混合される。被膜形成用マトリックスとしては前記本発明のシリカ系微粒子を含む被膜と同様のものを用いることができ、同一の被膜形成用マトリックスを用いることにより、両被膜間の密着性に優れた被膜付基材が得られる。

#### 【0032】

【実施例】以下に示す実施例により、本発明を更に具体的に説明する。

#### 【0033】〔実施例1〕

##### シリカ系微粒子（P-1）の調製

平均粒径5nm、 $\text{SiO}_2$ 濃度20重量%のシリカゾル100gと純水1900gの混合物を80℃に加温した。この反応母液のpHは10.5であり、同母液に $\text{SiO}_2$ として1.17重量%の珪酸ナトリウム水溶液9000gと $\text{Al}_2\text{O}_3$ として0.83重量%のアルミニ酸ナトリウム水溶液9000gと同時に添加した。その間、反応液の温度を80℃に保持した。反応液のpHは添加直後、12.5に上昇し、その後、殆ど変化しなかった。添加終了後、反応液を室温まで冷却し、限外濾過膜で洗浄して固形分濃度20重量%の $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 核粒子分散液を調製した。（工程(a)）

この核粒子分散液500gに純水1,700gを加えて98℃に加温し、この温度を保持しながら、珪酸ナトリウム水溶液を陽イオン交換樹脂で脱アルカリして得られた珪酸液（ $\text{SiO}_2$ 濃度3.5重量%）3,000gを添加して第1シリカ被覆層を形成した核粒子の分散液を得た。（工程(b)）

ついで、限外濾過膜で洗浄して固形分濃度13重量%になった第1シリカ被覆層を形成した核粒子の分散液500gに純水1,125gを加え、さらに濃塩酸（3.5.5%）を滴下してpH1.0とし、脱アルミニウム処理を行った。次いで、pH3の塩酸水溶液10Lと純水5Lを加えながら限外濾過膜で溶解したアルミニウム塩を分離し、ついで限外濾過膜を用いて溶媒をエタノールに置換して、固形分濃度20重量%の第1シリカ被覆層を形成したシリカ系微粒子（P-1）の分散液を調製した。

#### （工程(c)）

このシリカ系微粒子（P-1）の第1シリカ被覆層の厚さ、平均粒径、 $\text{MO}_x / \text{SiO}_2$ （モル比）、および屈折率を表1に示す。ここで、平均粒径は動的光散乱法により

測定し、屈折率は標準屈折液としてCARGILL 製のSeries A、AAを用い、以下の方法で測定した。

#### 【0034】粒径の屈折率の測定方法

(1) 複合酸化物分散液をエバポレーターに採り、分散媒を蒸発させる。

(2) これを120℃で乾燥し、粉末とする。

(3) 屈折率が既知の標準屈折液を2、3滴ガラス板上に滴下し、これに上記粉末を混合する。

(4) 上記(3)の操作を種々の標準屈折液で行い、混合液が透明になったときの標準屈折液の屈折率を微粒子の屈折率とする。

#### 【0035】透明被膜付基材（A-1）の製造

シリカ系微粒子（P-1）の分散液を限外濾過膜に通し、分散媒の水をエタノールに置換した。このエタノールゾル（固形分濃度5重量%）50gと、アクリル樹脂（ヒタロイド1007、日立化成（株）製）3gおよびイソプロパノールとn-ブタノールの1/1（重量比）混合溶媒47gとを充分に混合して塗布液を調製した。この塗布液をPETフィルムにバーコーター法で塗布し、80℃で、1分間乾燥させて、透明被膜の膜厚が100nmの透明被膜付基材（A-1）を得た。この透明被膜付基材（A-1）の全光線透過率、ヘイズ、波長550nmの光線の反射率および被膜の屈折率を表2に示す。全光線透過率およびヘイズは、ヘーヴメーター（スガ試験機（株）製）により、反射率は分光光度計（日本分光社、Ubest-55）により夫々測定した。また、被膜の屈折率は、エリプソメーター（ULVAC社製、EMS-1）により測定した。なお、未塗布のPETフィルムは全光線透過率が90.7%、ヘイズが2.0%、波長550nmの光線の反射率が7.0%であった。

【0036】また、透明被膜付基材（A-1）の表面にナイフで縦横1mmの間隔で11本の平行な傷を付け100個の升目を作り、これにセロファンテープを接着し、次いで、セロファンテープを剥離したときに被膜が剥離せず残存している升目の数を、以下の3段階に分類することによって密着性を評価した。結果を表2に示す。

残存升目の数90個以上：◎

残存升目の数85～89個：○

残存升目の数84個以下：△

#### 【0037】透明被膜付基材（B-1）の製造

エチルシリケート（ $\text{SiO}_2$ 濃度28重量%）20g、エタノール45gおよび純水5.33gの混合溶液に少量の塩酸を添加して、エチルシリケートの部分加水分解物を含有したマトリックスを得た。このマトリックスに、シリカ系微粒子（P-1）の分散液をエタノールと溶媒置換したエタノールゾル（固形分濃度18重量%）16.7gを混合して塗布液を調製した。この塗布液を透明ガラス板の表面に500rpm、10秒の条件でスピナー法により塗布した後、160℃で30分間、加熱処理して透明被膜の膜厚が200nmの透明被膜付基材

(B-1)を得た。この透明被膜付基材 (B-1) の全光線透過率、ヘイズ、波長 550 nm の光線の反射率および被膜の屈折率を表 3 に示す。なお、未塗布のガラス基板は、全光線透過率が 92.0%、ヘイズが 0.7%、波長 550 nm の光線の反射率が 4.0% であった。

#### 【0038】〔実施例 2〕

##### シリカ系微粒子 (P-2) の調製

実施例 1 のシリカ系微粒子 (P-1) の調製と同様にして、工程 (a) を経て、第 1 シリカ被覆層を形成した核粒子分散液を得た (工程 (b)) 後、限外濾過膜で洗浄して固形分濃度 13 重量% になった第 1 シリカ被覆層を形成した核粒子分散液 500 g に純水 1,125 g を加え、さらに濃塩酸 (35.5%) を滴下して pH 1.0 とし、脱アルミニウム処理を行った。次いで、pH 3 の塩酸水溶液 10 L と純水 5 L を加えながら限外濾過膜で溶解したアルミニウム塩を分離し、第 1 シリカ被覆層を形成した核粒子の構成成分の一部を除去した  $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  多孔質粒子の分散液を調製した (工程 (c))。上記多孔質粒子分散液 1500 g と、純水 500 g、エタノール 1,750 g および 28% アンモニア水 626 g との混合液を 35℃ に加温した後、エチルシリケート ( $\text{SiO}_2$  28 重量%) 104 g を添加し、第 1 シリカ被覆層を形成した多孔質粒子の表面をエチルシリケートの加水分解重縮合物で被覆して第 2 シリカ被覆層を形成した。次いで、限外濾過膜を用いて溶媒をエタノールに置換した固形分濃度 20 重量% のシリカ系微粒子 (P-2) の分散液を調製した。この微粒子 (P-2) を走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察したところ、多くの微粒子は図 1 (d) のように観察された。

#### 【0039】透明被膜付基材 (A-2)、(B-2) の製造

実施例 1 のシリカ系微粒子 (P-1) の分散液の代わりに、シリカ系微粒子 (P-2) の分散液を用いた以外は実施例 1 の透明被膜付基材 (A-1)、(B-1) の製造と同様にして、透明被膜付基材 (A-2)、(B-2) を得た。

#### 【0040】〔実施例 3〕

##### シリカ系微粒子 (P-3) の調製

実施例 2 のシリカ系微粒子 (P-2) の調製と同様にして、第 1 シリカ被覆層を形成した多孔質粒子の表面をエチルシリケートの加水分解重縮合物で被覆して第 2 シリカ被覆層を形成した。次いで、エバポレーターで固形分濃度 5 重量% まで濃縮した後、濃度 15 重量% のアンモニア水を加えて pH 10 とし、オートクレーブで 180℃、2 時間加熱処理し、限外濾過膜を用いて溶媒をエタノールに置換した固形分濃度 20 重量% のシリカ系微粒子 (P-3) の分散液を調製した。この微粒子 (P-3) を走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察したところ、多くの微粒子は図 1 (d) のように観察された。

##### 透明被膜付基材 (A-3)、(B-3) の製造

実施例 1 のシリカ系微粒子 (P-1) の分散液の代わりに、シリカ系微粒子 (P-3) の分散液を用いた以外は実施例 1

の透明被膜付基材 (A-1)、(B-1) の製造と同様にして、透明被膜付基材 (A-3)、(B-3) を得た。

#### 【0041】〔実施例 4〕

##### シリカ系微粒子 (P-4) の調製

実施例 3 で得たシリカ系微粒子 (P-3) の分散液を乾燥し、次いで 850℃ で 2 時間加熱処理してシリカ系微粒子 (P-4) を調製した。この微粒子 (P-4) を走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察したところ、多くの微粒子は図 1 (d) のように観察された。

#### 10 〔透明被膜付基材 (A-4)、(B-4) の製造〕

シリカ系微粒子 (P-4) をエタノールに分散させて固形分濃度 20 重量% のシリカ系微粒子 (P-4) の分散液とし、これを実施例 1 のシリカ系微粒子 (P-1) の分散液の代わりに用いた以外は実施例 1 の透明被膜付基材 (A-1)、(B-1) の製造と同様にして、透明被膜付基材 (A-4)、(B-4) を得た。

#### 【0042】〔実施例 5〕

##### シリカ系微粒子 (P-5) の調製

実施例 1 の工程 (a) において、 $\text{SiO}_2$  として 0.98 重量% の珪酸ナトリウム水溶液と、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  として 1.02 重量% のアルミン酸ナトリウム水溶液とを使用した以外は実施例 2 と同様にして、第 1 シリカ被覆層および第 2 シリカ被覆層を形成した固形分濃度 20 重量% のシリカ系微粒子 (P-5) の分散液を調製した。

##### 透明被膜付基材 (A-5)、(B-5) の製造

実施例 1 のシリカ系微粒子 (P-1) の分散液の代わりに、シリカ系微粒子 (P-5) の分散液を用いた以外は実施例 1 の透明被膜付基材 (A-1)、(B-1) の製造と同様にして、透明被膜付基材 (A-5)、(B-5) を得た。

#### 30 〔【0043】〔実施例 6〕〕

##### シリカ系微粒子 (P-6) の調製

実施例 5 と同様にして、第 1 シリカ被覆層を形成した多孔質粒子の表面をエチルシリケートの加水分解重縮合物で被覆して第 2 シリカ被覆層を形成した後、エバポレーターで固形分濃度 5 重量% まで濃縮し、濃度 15 重量% のアンモニア水を加えて pH 10 とし、オートクレーブで 180℃、2 時間加熱処理し、限外濾過膜を用いて溶媒をエタノールに置換した固形分濃度 20 重量% のシリカ系微粒子 (P-6) の分散液を調製した。

#### 40 〔透明被膜付基材 (A-6)、(B-6) の製造〕

実施例 1 のシリカ系微粒子 (P-1) の分散液の代わりに、シリカ系微粒子 (P-6) の分散液を用いた以外は実施例 1 の透明被膜付基材 (A-1)、(B-1) の製造と同様にして、透明被膜付基材 (A-6)、(B-6) を得た。

#### 【0044】〔実施例 7〕

##### シリカ系微粒子 (P-7) の調製

実施例 6 で得たシリカ系微粒子 (P-6) の分散液を乾燥し、次いで 800℃ で 2 時間加熱処理してシリカ系微粒子 (P-7) を調製した。

#### 50 〔透明被膜付基材 (A-7)、(B-7) の製造〕

シリカ系微粒子 (P-7) をエタノールに分散させて固形分濃度 20 重量% のシリカ系微粒子 (P-7) の分散液とし、これを実施例 1 のシリカ系微粒子 (P-1) の分散液の代わりに用いた以外は実施例 1 の透明被膜付基材 (A-1)、(B-1) の製造と同様にして、透明被膜付基材 (A-7)、(B-7) を得た。

#### 【0045】 [実施例 8]

##### シリカ系微粒子 (P-8) の調製

実施例 1 の工程 (a) において、 $\text{SiO}_2$  として 0.76 重量% の珪酸ナトリウム水溶液と、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  として 1.25 重量% のアルミニン酸ナトリウム水溶液とを使用した以外は実施例 2 と同様にして、第 1 シリカ被覆層および第 2 シリカ被覆層を形成した固形分濃度 20 重量% のシリカ系微粒子 (P-8) の分散液を調製した。この微粒子 (P-8) を走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察したところ、多くの微粒子は図 1 (c) のように観察された。

##### 透明被膜付基材 (A-8)、(B-8) の調製

実施例 1 のシリカ系微粒子 (P-1) の分散液の代わりに、シリカ系微粒子 (P-8) の分散液を用いた以外は実施例 1 の透明被膜付基材 (A-1)、(B-1) の製造と同様にして、透明被膜付基材 (A-8)、(B-8) を得た。

#### 【0046】 [実施例 9]

##### シリカ系微粒子 (P-9) の調製

平均粒径 5 nm、 $\text{SiO}_2$  濃度 20 重量% のシリカゾル 100 g と純水 1900 g の混合物を 80°C に加温した。この反応母液の pH は 10.5 であり、同母液に  $\text{SiO}_2$  として 0.96 重量% の珪酸ナトリウム水溶液 900 g と  $\text{SnO}_2$  として 1.04 重量% の錫酸カリウム水溶液 9000 g を同時に添加した。その間、反応液の温度を 80°C に保持した。反応液の pH は添加直後、12.5 に上昇し、その後、殆ど変化しなかった。添加終了後、反応液を室温まで冷却し、限外濾過膜で洗浄して固形分濃度 20 重量% の  $\text{SiO}_2 \cdot \text{SnO}_2$  核粒子分散液を調製した。次いで実施例 1 と同様にして、第 1 シリカ被覆層を形成した後、脱 Sn 处理を行い、実施例 2 と同様にして第 2 シリカ被覆層の形成を行うことにより、シリカ系微粒子 (P-9) の分散液を調製した。この微粒子 (P-9) を走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察したところ、多くの微粒子は図 1 (d) のように観察された。

##### 透明被膜付基材 (A-9)、(B-9) の調製

実施例 1 のシリカ系微粒子 (P-1) の分散液の代わりに、シリカ系微粒子 (P-9) の分散液を用いた以外は実施例 1 の透明被膜付基材 (A-1)、(B-1) の製造と同様にして、透明被膜付基材 (A-9)、(B-9) を得た。

#### 【0047】 [比較例 1]

##### シリカ系微粒子 (P-10) の調製

実施例 1 の工程 (a) において、 $\text{SiO}_2$  として 1.5 重量% の珪酸ナトリウム水溶液と、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  として 0.5 重量% のアルミニン酸ナトリウム水溶液とを使用した以

外は実施例 3 と同様にして水熱処理を行い、固形分濃度 20 重量% のシリカ系微粒子 (P-10) の分散液を調製した。

##### 透明被膜付基材 (A-10)、(B-10) の調製

実施例 1 のシリカ系微粒子 (P-1) の分散液の代わりに、シリカ系微粒子 (P-10) の分散液を用いた以外は実施例 1 の透明被膜付基材 (A-1)、(B-1) の製造と同様にして、透明被膜付基材 (A-10)、(B-10) を得た。

#### 【0048】 [比較例 2]

##### シリカ系微粒子 (P-11) の調製

平均粒径 5 nm、 $\text{SiO}_2$  濃度 20 重量% のシリカゾル 10 g と純水 190 g を混合して反応母液を調製し、95°C に加温した。この反応母液の pH は 10.5 であり、同母液に  $\text{SiO}_2$  として 1.5 重量% の珪酸ナトリウム水溶液 24, 900 g と、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  として 0.5 重量% のアルミニン酸ナトリウム水溶液 36, 800 g を同時に添加した。その間、反応液の温度を 95°C に保持した。反応液の pH は、珪酸ナトリウムおよびアルミニン酸ナトリウムの添加直後、12.5 に上昇し、その後、殆ど変化しなかった。添加終了後、反応液を室温まで冷却し、限外濾過膜で洗浄して固形分濃度 20 重量% の  $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  核粒子分散液を調製した。次いで、この核粒子分散液 500 g を採取し、純水 1, 700 g を加えて 98°C に加温し、この温度を保持しながら、珪酸ナトリウム水溶液を陽イオン交換樹脂で脱アルカリして得られた珪酸液 ( $\text{SiO}_2$  濃度 3.5 重量%) 3, 000 g を添加して核粒子表面に第 1 シリカ被覆層を形成した。得られた核粒子分散液を、限外濾過膜で洗浄して固形分濃度 13 重量% に調整したのち、核粒子分散液 500 g に純水 1, 125 g を加え、さらに濃塩酸 (35.5%) を滴下して pH 1.0 とし、脱アルミニウム処理を行ったのち、pH 3 の塩酸水溶液 10 L と純水 5 L を加えながら限外濾過膜で溶解したアルミニウム塩を分離し、第 1 シリカ被覆層を形成した多孔質粒子分散液を調製した。上記第 1 シリカ被覆層を形成した多孔質粒子分散液 1500 g と、純水 500 g、エタノール 1, 750 g および 28% アンモニア水 626 g との混合液を 35°C に加温した後、エチルシリケート ( $\text{SiO}_2$  28 重量%) 104 g を添加し、第 1 シリカ被覆層を形成した多孔質粒子の表面にエチルシリケートの加水分解重総合物で第 2 シリカ被覆層を形成した。次いで、エバボレーターで固形分濃度 5 重量% まで濃縮した後、濃度 1.5 重量% のアンモニア水を加えて pH 1.0 とし、オートクレーブで 180°C、2 時間加熱処理し、限外濾過膜を用いて溶媒をエタノールに置換した固形分濃度 20 重量% のシリカ系微粒子 (P-11) の分散液を調製した。

##### 透明被膜付基材 (A-11)、(B-11) の調製

実施例 1 のシリカ系微粒子 (P-1) の分散液の代わりに、シリカ系微粒子 (P-11) の分散液を用いた以外は実施例 1 の透明被膜付基材 (A-1)、(B-1) の製造と同様にし

19

て、透明被膜付基材(A-11)、(B-11)を得た。

【0049】[比較例3]

シリカ系微粒子(P-12)の調製

平均粒径5nm、 $\text{SiO}_2$ 濃度20重量%のシリカゾル100gと純水1900gとを混合して反応母液を調製し、95℃に加温した。この反応母液のpHは10.5であり、同母液に $\text{SiO}_2$ として0.69重量%の珪酸ナトリウム水溶液9,000gと、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ として1.92重量%のアルミニン酸ナトリウム水溶液9,000gとを同時に添加した。その間、反応液の温度を95℃に保持した。反応液のpHは、珪酸ナトリウムおよび\*

\*アルミニン酸ナトリウムの添加直後、12.5に上昇し、その後、殆ど変化しなかった。添加終了後、反応液を室温まで冷却し、限外濾過膜で洗浄して固形分濃度20重量%の $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 核粒子分散液を調製した。この核粒子分散液を走査型電子顕微鏡(SEM)で観察したところ、シリカ系の球状微粒子の他にアルミナ系の棒状微粒子が混在し、かつ多くの粒子は互いに凝集していた。このため、第1シリカ被覆層の形成以後の工程は実施しなかった。

10 【0050】

【表1】

符号	核粒子 種類	シリカ被覆層		外殻 厚	シリカ系微粒子		
		モル比 ( $\text{Mo}_x/\text{SiO}_2$ )	第1層 厚		モル比 ( $\text{Mo}_x/\text{SiO}_2$ )	平均 粒子径 (nm)	屈折率
			第2層 厚				
P-1	Al/Si	0.35	2	—	0.0021	30	1.31
P-2	Al/Si	0.35	2	8	0.0019	46	1.31
P-3	Al/Si	0.35	2	8	0.0019	46	1.32
P-4	Al/Si	0.35	2	8	0.0019	46	1.28
P-5	Al/Si	0.50	3	5	0.0017	47	1.28
P-6	Al/Si	0.50	3	5	0.0017	47	1.30
P-7	Al/Si	0.50	3	5	0.0017	47	1.25
P-8	Al/Si	0.75	4	5	0.0012	53	1.25
P-9	Sn/Si	0.35	2	8	0.0023	44	1.32
...							
P-10	Al/Si	0.171	1	2	0.00796	30	1.40
P-11	Al/Si	0.288	3	7	0.0022	96	1.33
P-12	Al/Si	1.20	—	—	—	—	—

【0051】

【表2】

符号	透明被膜付基材(有機樹脂マトリックス)			
	全光線 透過率 (%)	ヘイズ (%)	反射率 (%)	被膜 密着性
				屈折率
A-1	96.0	0.5	0.5	1.34
A-2	95.9	0.6	0.6	1.35
A-3	95.8	0.6	0.7	1.35
A-4	96.0	0.7	0.4	1.30
A-5	96.1	0.7	0.4	1.31
A-6	95.7	0.7	0.6	1.34
A-7	96.5	0.8	0.2	1.27
A-8	96.7	0.8	0.3	1.26
A-9	95.2	0.8	0.7	1.36
...				
A-10	94.3	1.8	1.0	1.43
A-11	93.7	2.5	0.5	1.37
A-12	—	—	—	—

【0052】

【表3】

10

【表1】

透明被膜付基材(シリコン樹脂マトリックス)

符号	全光線 透過率 (%)	ヘイズ (%)	反射率 (%)	被膜
				屈折率
B-1	96.4	0.2	0.5	1.32
B-2	96.2	0.4	0.5	1.32
B-3	96.2	0.4	0.6	1.34
B-4	96.5	0.5	0.3	1.27
B-5	96.7	0.3	0.3	1.29
B-6	96.0	0.3	0.4	1.32
B-7	97.0	0.7	0.3	1.24
B-8	97.1	0.4	0.2	1.24
B-9	96.2	0.4	0.7	1.35
...				
B-10	94.8	0.7	0.8	1.41
B-11	94.0	1.2	0.7	1.36
B-12	—	—	—	—

【0053】

【発明の効果】本発明によれば、非常に低屈折率のシリカ系微粒子を得ることができる。また、本発明の被膜付基材は、低屈折率で、樹脂等との密着性、強度、反射防止能等に優れる。

21

22

## 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のシリカ系微粒子の断面図である。

## 【符号の説明】

10 外殻

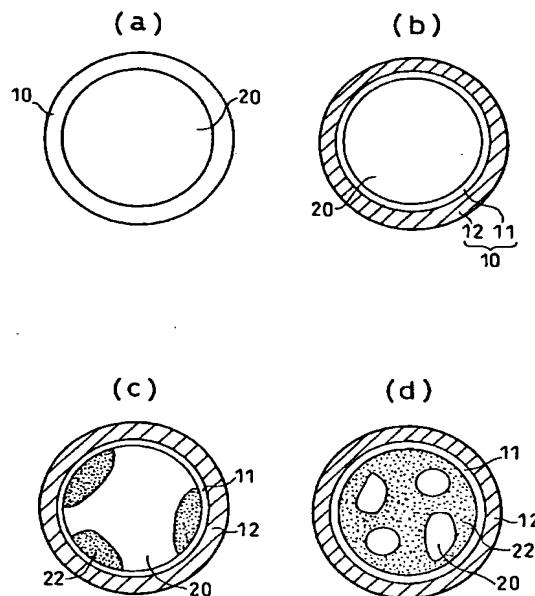
11 第1シリカ被覆層

12 第2シリカ被覆層

20 空洞

22 前駆体物質

【図1】



フロントページの続き

(72) 発明者 俵迫 祐二

福岡県北九州市若松区北湊町13-2 触媒  
化成工業株式会社若松工場内

F ターム(参考) 4G072 AA25 BB05 BB16 DD08 GG01

GG03 HH21 HH28 JJ21 KK03

NN21 QQ09 RR19 SS02 SS12

TT02 UU04 UU07

(72) 発明者 小松 通郎

福岡県北九州市若松区北湊町13-2 触媒  
化成工業株式会社若松工場内

4J037 AA18 CB23 CC28 DD05 DD06

EE03 EE11 EE16 EE25 EE43

EE46 FF02

**RESULT LIST**

4 results found in the Worldwide database for:

**JP2001233611** (priority or application number or publication number)

(Results are sorted by date of upload in database)

**1 Apparatus and method for a radiation image through a grid**

Inventor: INOUE HITOSHI (JP)

Applicant:

EC:

IPC: **G21K1/00; H05G1/64; G21K1/00** (+2)Publication info: **US2004101106** - 2004-05-27**2 Apparatus and method for a radiation image through a grid**

Inventor: INOUE HITOSHI (JP)

Applicant:

EC:

IPC: **G21K1/00; G21K1/00**; (IPC1-7): G21K1/00Publication info: **US2002196901** - 2002-12-26**3 RADIOGRAPHIC IMAGE ACQUIREMENT DEVICE, RADIOGRAPHIC IMAGE ACQUIREMENT METHOD, AND DESIGN METHOD**

Inventor: INOUE HITOSHI

Applicant: CANON KK

EC:

IPC: **A61B6/06; A61B6/06**; (IPC1-7): A61B6/06Publication info: **JP2003038481** - 2003-02-12**4 SILICA-BASED MICROPARTICLE, METHOD FOR PRODUCING DISPERSION WITH THE SAME, AND BASE MATERIAL WITH COATING FILM**

Inventor: NISHIDA HIROYASU; NAKAI MITSURU; (+2) Applicant: CATALYSTS &amp; CHEM IND CO

EC:

IPC: **C01B33/193; C09C1/28; C01B33/00** (+3)Publication info: **JP2001233611** - 2001-08-28

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide